

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-195002

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl.

B22F 1/00

C22C 1/05

C22C 33/02

(21)Application number : 04-024839

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 14.01.1992

(72)Inventor : NISHIDA TOSHIO
FUJIWARA MASAYUKI**(54) HEAT RESISTANT ALLOY REINFORCED BY OXIDE DISPERSION AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To uniformly disperse oxide particles without causing inconvenience due to residual powder, to produce a heat resistant alloy reinforced by oxide dispersion and capable of exhibiting stable characteristics by reduced anisotropy and to provide the method for producing the alloy.

CONSTITUTION: When oxide particles as a reinforcing material are dispersed in an Ni- or Fe-based alloy as a matrix to produce a heat resistant alloy reinforced by oxide dispersion, Ni- or Fe-based alloy forming metal powders are mixed with oxide powder and subjected to mechanical alloying treatment in an inert atmosphere containing $\geq 1\%$ hydrogen and/or an inert atmosphere containing water added as a pulverizing aid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

F-257-1/Tk0548-0P
 (サ-ルボ-トの引引) (P×11P)
 EPSRの引引

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-195002

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 2 F 1/00		E		
C 2 2 C 1/05		D		
33/02	1 0 3	A		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-24839

(22)出願日 平成4年(1992)1月14日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72)発明者 西田 俊夫

神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1

(72)発明者 藤原 俊行

神戸市灘区高徳町1-4-11

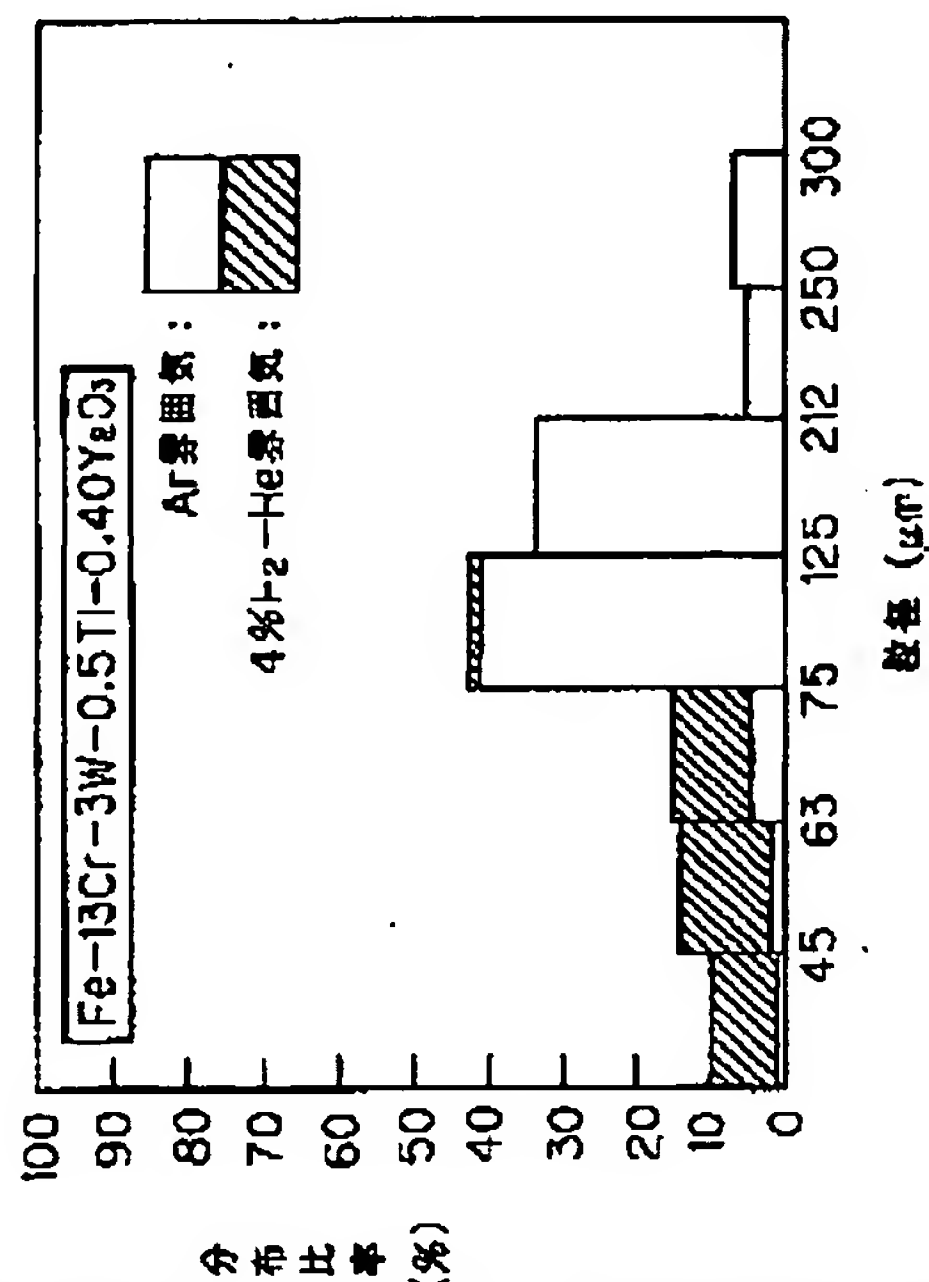
(74)代理人 弁理士 植木 久一

(54)【発明の名称】 酸化物分散強化型耐熱合金およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 残存粉末による不都合を発生させることなく、酸化物粒子の均一分散を図り、異方性を低減して安定した特性を発揮することのできる酸化物分散強化型耐熱合金、およびその様な耐熱合金を製造する為の方法を提供する。

【構成】 NiまたはFeを主体とする合金組成金属をマトリックスとし、酸化物粒子を強化材として分散させた酸化物分散強化型耐熱合金を製造するに当たり、NiまたはFeを主体とする合金組成金属粉末に、酸化物粉末を混合する際、①水を1%以上含む不活性雰囲気下、および/または②水と粉碎助剤として加えた不活性雰囲気下で、機械的合金化処理を行なう。



(2)

特開平5-195002

2

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 NiまたはFeを主体とする合金組成金属をマトリックスとし、酸化物粒子を強化材として分散させた酸化物分散強化型耐熱合金を製造するに当たり、NiまたはFeを主体とする合金構成金属粉末に、酸化物粉末を混合する際、水素を1%以上含む不活性雰囲気下で機械的合金化処理を行なうことを特徴とする酸化物分散強化型耐熱合金の製造方法。

【請求項2】 NiまたはFeを主体とする合金組成金属をマトリックスとし、酸化物粒子を強化材として分散させた酸化物分散強化型耐熱合金を製造するに当たり、NiまたはFeを主体とする合金構成金属粉末に、酸化物粉末を混合する際、水を粉砕助剤として加えると共に、不活性ガス雰囲気下で機械的合金化処理を行なうことを特徴とする酸化物分散強化型耐熱合金の製造方法。

【請求項3】 NiまたはFeを主体とする合金組成金属をマトリックスとし、酸化物粒子を強化材として分散させた酸化物分散強化型耐熱合金を製造するに当たり、NiまたはFeを主体とする合金構成金属粉末に、酸化物粉末を混合する際、水を粉砕助剤として加えると共に、水素を1%以上含む不活性ガス雰囲気下で機械的合金化処理を行なうことを特徴とする酸化物分散強化型耐熱合金の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の方法によって製造されたものであり、NiまたはFeを主体とする合金マトリックス中に酸化物粒子が均一に分散され、且つ該酸化物粒子の平均粒径が0.1 μm以下であることを特徴とする酸化物分散強化型耐熱合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、強度、延性および靱性に優れ、特に高速炉燃料被覆管材や高温装置用部材に適する酸化物分散強化型耐熱合金、およびその様な耐熱合金を製造する為の方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化物分散強化型耐熱合金（以下、ODS合金と略称することがある）は、FeやNiを主体とする合金組成金属のマトリックス中にY、O、等の微細な酸化物粒子を分散させて、高温強度を向上させる合金であり、その製造に当たっては機械的合金化処理が一般に行なわれている。

【0003】上記機械的合金化処理とは、FeやNi等の金属原料粉末と酸化物粉末とを高エネルギー・ボールミル等で破砕・混合しつつ結合させるものであり、合金化工程中に溶解ステップを含まないので、金属原料粉末の凝固過程で結晶が成長して粗大になる恐れがなく、また酸化物粒子を合金マトリックス中に均一に分散させることが可能であると言われている。尚上記機械的合金化処理によって得られた複合粉末は、脱気処理後、熱間押出し等の工程を経て固化、成形され、更に熱処理が施さ

れてODS合金となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】機械的合金化処理は、金属原料粉末の保護のため、Arのような不活性ガス雰囲気中に行なわれるのが一般的であり、原料粉末の混合は、ボールとボールの間やボールとタンクの壁の間で、粉砕、鍛造、圧接を繰り返し受けながら進行して均一混合状態に到達するものと考えられている。

【0005】しかしながら、マトリックスがFe基合金の場合には、次に示す様な問題がある。即ちある程度機械的合金化が進んで、加工硬化によりボールと同程度の硬さになると、これ以上機械的合金化は進まなくなり、酸化物粒子は層状に分布することになり、このような状態で、例えば管まで加工すると、加工方向に酸化物粒子が並び、厳密には均一分散と言えないことになる。その為例えばクリープ強度を管の長さ方向（単軸クリープ）と円周方向（内圧クリープ）で測定すると、大きな異方性が生じる。即ち、酸化物粒子が加工方向に並ぶため加工方向（単軸クリープ）には優れた強度を有するが、加工方向と直角の方向（内圧クリープ）には期待するほどの分散強化効果が現れない。この様に、クリープ強度の異方性は、酸化物の不均一分布も原因の1つになっていると考えられる。

【0006】一方Ni基合金、或はAlやZrを含むFe基合金をマトリックスとして用いる場合には、次に示す様な別の問題がある。即ちこれらの合金は延性、靱性に富み、凝着が起こりやすく、原料粉末がボールの表面に付着することがあり、この付着粉末が特性にばらつきを生じる原因の1つとなり、最終製品の特性に悪影響を及ぼす。尚実際の処理工程では、機械的合金化処理を終えて複合粉末を取出した後、ボールに付着して残った粉末（以下残存粉末と呼ぶ）を落とす処理を施すが、完全に取り除くことは不可能である。そしてこのボールに付着して残った残存粉末は次の機械的合金化処理の際、または更にその次の機械的合金化処理の粉末として取り出されることになる。この様な状況のもとでは、単に成分の不均一性だけではなく、特に再結晶特性に悪影響を及ぼす。一般に高温用の材料では、結晶粒を大きくするため再結晶処理を施すが、このときに残存粉末が再結晶の妨げとなる。特にNi基合金の場合には、一方向再結晶処理を施すので、この問題は致命的となる。この残存粉末は硬く、熱間押出の際には残存粉末が変形を受けずその部分は渦（或は木の節目）のようになってしまう。この状態で一方向再結晶処理を施すと、その部分だけが再結晶されずに残り、破壊の起点となる。

【0007】本発明はこうした事情に若目してなされたものであって、その目的は、残存粉末による不都合を発生させることなく、酸化物粒子の均一分散を図り、異方性を低減して安定した特性を発揮することのできる酸化物分散強化型耐熱合金、およびその様な耐熱合金を製造

3

する為の方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明方法とは、NiまたはFeを主体とする合金組成金属をマトリックスとし、酸化物粒子を強化材として分散させた酸化物分散強化型耐熱合金を製造するに当たり、NiまたはFeを主体とする合金組成金属粉末に、酸化物粉末を混合する際、①水素を1%以上含む不活性雰囲気下、および/または②水と粉碎助剤として加えた不活性雰囲気下で、機械的合金化処理を行なう点に要旨を有するものである。また上記の方法によれば、NiまたはFeを主体とする合金マトリックス中に、酸化物粒子が均一に分散された酸化物分散強化型耐熱合金が得られる。

【0009】

【作用】本発明は上述の如く構成されるが、要するに機械的合金化処理の際の雰囲気ガス中に水素を混合させるか、および/または粉碎助剤として水を使用することによって、合金粉末を水素脆化させ、均一分散処理の高効率化、残存粉末の低減、および機械的合金化処理後の粉末の回収率の向上を図ることができ、クリープ強度の異方性の低減や再結晶特性の向上が達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0010】本発明が完成された経緯に沿って本発明を詳細に説明する。一般に、フェライトとオーステナイトでは水素の固溶度が異なり、水素脆化の傾向も異なることが知られている。フェライト鋼またはマルテンサイト鋼の場合は、オーステナイト鋼に比べて水素固溶量は小さいが、少量の水素によって水素脆化が現れる。フェライト系ステンレス、例えばSUS430、SUS405、SUS416等では、約5ppm（重量割合、以下同じ）で脆化の傾向が飽和することが知られている。しかしながら、水素雰囲気中に粉末を置いておけば、水素が勝手に吸収されると言うものではなく、また従って必ずしも自然に脆くなって粉末が細くなることはないし、従って、積極的に水素を吸収させたいときには高温、高圧水素中で水素を吸収させるのが一般的である。しかしながら、このような処理を施してから機械的合金化処理を行うことは、効率を悪くしてコスト高を招くことになる。

【0011】本発明者らが検討したところによれば、特別の高温、高圧にしなくても、ほんのわずかの水素雰囲気（2～4%）中であっても、平行的に機械的合金化処理を行うことによって、水素が十分に吸収され、水素脆化を起こすことを見出した。これによって、フェライト系ステンレス鋼で20～30ppm程度の水素が吸収され、合金粉末もAr雰囲気の場合よりも細かく粉碎されることがわかった。

(3)

特開平5-195002

4

【0012】一方、オーステナイト系ステンレス鋼の場合には、フェライト系ステンレス鋼よりも水素を吸収し易い反面、水素脆化は起きにくいとされている。但し、水素がトラップされ易い異相界面などが存在すると、脆化の感受性が増大すると言われている。例えばSUS304の場合でも水素脆化が起こり、約30ppmで水素脆化の飽和の傾向が見られることが知られている。Ni基合金粉末をほんのわずかの水素雰囲気（2～4%）中で機械的合金化処理を行うと、110ppm程度の水素が吸収され、粉末も細くなり、回収率も95%となり通常の70%前後に比べ大幅に向上することが分かった。しかもこの水素は、合金化処理後の粉末を高温下で真空脱気することによって容易に取り除くことができるので、固化成形後の製品に悪影響を及ぼすことはない。以上のことから、水素濃度が1%程度以上あれば、水素脆化が十分起こるので、本発明では雰囲気の水素濃度を1%以上とした。

【0013】ところでフェライト系の酸化物分散強化型合金の場合、酸素の存在が特性に非常に大きな影響を与えることが知られている。この酸素量を調整するために、FeやCrの酸化物（Fe₂O₃）などを、機械的合金化処理の際に添加することを本発明者らは提案した（特願平2-286659号）。このような場合に、酸素量の調整に水（H₂O）を利用することにより、水素脆化による分散の均一化と酸素量の調整を同時にできるので非常に有効である。尚本発明で用いる酸化物粒子は平均粒径が0.1μm以下であることが好ましい。即ち、分散粒子によって優れた高温強度（クリープ強度）を得るには、同量の分散粒子でも、粒径が細かい程（粒子間距離が短くなる程）移動する転位を止める作用が強くなるので、分散粒子の径がある程度小さいことが必要である。こうした観点から、酸化物粒子の平均粒径は0.1μm以下とするのが良く、実際には、平均粒径0.01～0.001μm程度の酸化物粒子が用いられる。次に実施例を示す。

【0014】

【実施例】

実施例1

粉末粒径150μm以下のフェライト鋼合金粉末（Fe-13Cr-3W-0.5Ti、重量%、以下同じ）4968gに、Y₂O₃粉末22g及びFe₂O₃粉末10gを加え、Ar雰囲気中及び4%H₂-He（4%H₂、残りHe）雰囲気中で、5DX型アトライター（三井三池化工機製）によって機械的合金化処理（回転速度：260rpm、処理時間：48時間）を行った。機械的合金化処理後の粉末成分を表1に示すが、水素雰囲気中での機械的合金化処理により水素の吸収が起こっていることが分かる。

【0015】

【表1】

(4)

特開平5-195002

5

6

C	0.030	0.031
N	0.0156	0.0108
H	0.00012	0.0023
Ar	0.0047	0.0001
O (Excess O) *	0.20 (0.116)	0.20 (0.115)
Y (Y ₂ O ₃) **	0.311 (0.39)	0.315 (0.40)
備考	Ar雰囲気中	4 % H ₂ -He 雰囲気中

* (Excess O) = O - Y × 0.27

** (Y₂ O₃) = Y × 1.27

【0016】機械的合金化処理後の粒度分布を図1に示すが、平均粒径が約半分になっていることが分かる。表 20 素は十分取り除かれていることが分かる。
 2に真空脱気、熱間押出、熱処理後の成分を示すが、水 【0017】
 【表2】

(5)

特開平5-195002

7

8

C	0.031	0.033
Si	0.034	0.020
Mn	0.061	0.025
P	<0.005	<0.005
S	0.001	0.001
Cr	13.35	13.19
Ni	0.42	0.18
W	2.74	2.84
Ti	0.52	0.53
N	0.0154	0.0104
O (Excess O) *	0.19 (0.104)	0.20 (0.111)
Y (Y ₂ O ₃) **	0.32 (0.41)	0.33 (0.42)
H	0.00007	0.00021
備考	Ar雰囲気中	4 % H ₂ -He 雰囲気中

* (Excess O) = O - Y × 0.27

** (Y₂ O₃) = Y × 1.27

【0018】上記材料からパイプ及びクリープ試験片を機械加工により切り出し、650℃において単軸及び内圧クリープ試験を行った。その結果を図2に示す。図2から、単軸クリープ強度には差はないが、内圧クリープ強度が若干改善されていることが分かる。

【0019】実施例2

Ni基合金粉末1088gに、Y、O₂粉末12.1g添加し、Ar雰囲気中及び4% H₂-He (4% H₂ 残りHe) 40 雰囲気中で、1D型アトマイザー (三井三池化工機製)

によって機械的合金化処理 (回転速度: 240rpm, 処理時間: 48時間) を行った。機械的合金化処理後の粉末の成分を表3に、また粒度分布を図3に示す。本発明のものは、表3から、約120 ppmもの水素を吸収していることが分かる。また、図3から粉末の平均粒径が約半分になっていることが分かる。

【0020】

【表3】

(6)

特開平5-195002

9

10

C	0.041	Mo	3.24
Si	0.018	Ti	1.62
Mn	0.002	Al	4.89
P	<0.001	Fe	1.10
S	0.0005	H	0.012
Cr	6.16	Y (Y ₂ O ₃)	0.87 (1.10)

【0021】尚本発明者らが、光学顕微鏡写真によって、熱間押出および熱処理（1290℃）後の合金の組織を観察したところ、水素雰囲気中で機械的合金化処理を行った粉末を用いたものでは、一様に再結晶していたが、Ar 雰囲気中で機械的合金化処理を行った粉末を用いたものでは、木の節目の様なものがみられた。また回収率も水素雰囲気中で機械的合金化処理を行ったものは、約95%に達していたのに対し、Ar 雰囲気中で行ったものは70%程度であり、本発明では残存粉末が低減していることが分かった。

【0022】実施例3

粉末粒径150 μm 以下のフェライト鋼合金粉末（Fe-13Cr-3W-0.5Ti）4967gに、Y₂ O₃ 粉末22g 及びH₂ O 1g を加え、Ar 雰囲気中で、5DX型アトライター

（三井三池化工機製）によって機械的合金化処理（回転速度：260rpm、処理時間：48時間）を行った。機械的合金化処理後の粉末の成分を表4に示すが、H₂ Oの代わりにFe₂ O₃ 粉末を使用したもの（前記表1参照）に比べ、水素の吸収が起こっていることが分かる。機械的合金化処理後の粒度分布を図4に示すが、平均粒径が約半分になっていることが分かる。

【0023】

【表4】

C	0.036
N	0.0117
H	0.0026
Ar	0.0001
O (Excess O) *	0.37 (0.283)
Y (Y ₂ O ₃) **	0.319 (0.41)
備考	粉碎助剤 (H ₂ O) 使用

$$* \quad (\text{Excess O}) = \text{O} - \text{Y} \times 0.27$$

$$** \quad (\text{Y}_2 \text{O}_3) = \text{Y} \times 1.27$$

【0024】

【発明の効果】本発明は、以上のように構成されており、機械的合金化処理の際の雰囲気中に水素を混合させるか、および/または粉碎助剤として水を使用することによって、合金粉末を水素脆化させ、均一分散処理の高効率化、および残存粉末の低減並びに粉末回収率の向上を図り、クリープ強度の異方性の低減、再結晶特性の向上等を達成し、優れた性能を示す酸化物分散強化型合金が得られた。またNi基ODS合金では、分散を効率よく行うため機械的合金化処理を行う前の原料粉末の粒度は、44 μm 以下の微粉末が使用されるのが通常であるが、本発明によれば150 μm 以下の原料粉末でも使用可能となり、経済効率も向上するという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】機械的合金化処理をAr ガス雰囲気中及び4% H₂ -He 雰囲気中で施した場合のFe 基合金粉末の粒度分布を比較したグラフである。

【図2】機械的合金化処理をAr ガス雰囲気中及び4% H₂ -He ガス雰囲気中で施した場合の、Fe 基合金粉末を熱間押出により固化成形した後、650℃でのクリー

50

(7)

特開平5-195002

11

12

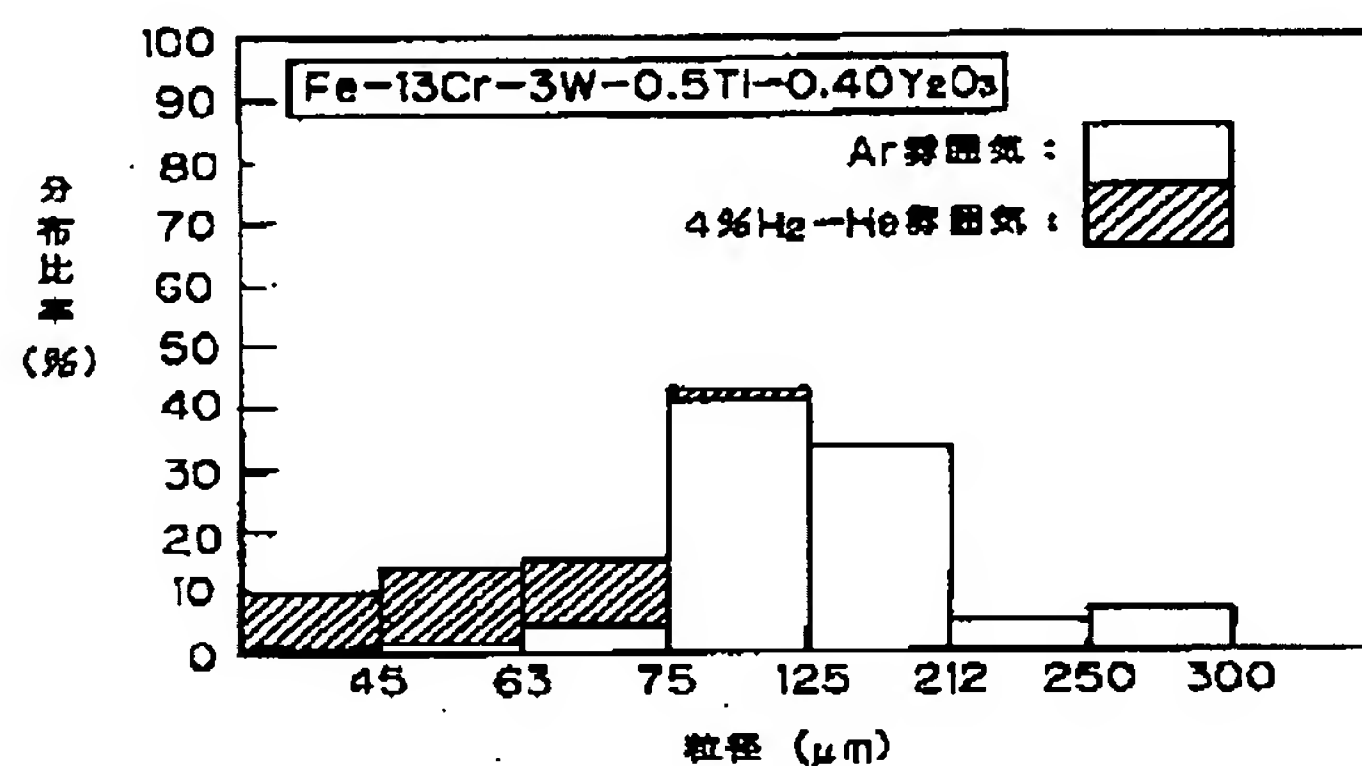
ブ強度を比較したグラフである。

【図3】Ni基合金において機械的合金化処理をArガス雰囲気中及び4% H₂-Heガス雰囲気中で施した場合の、Ni基合金粉末の粒度分布を比較したグラフである。

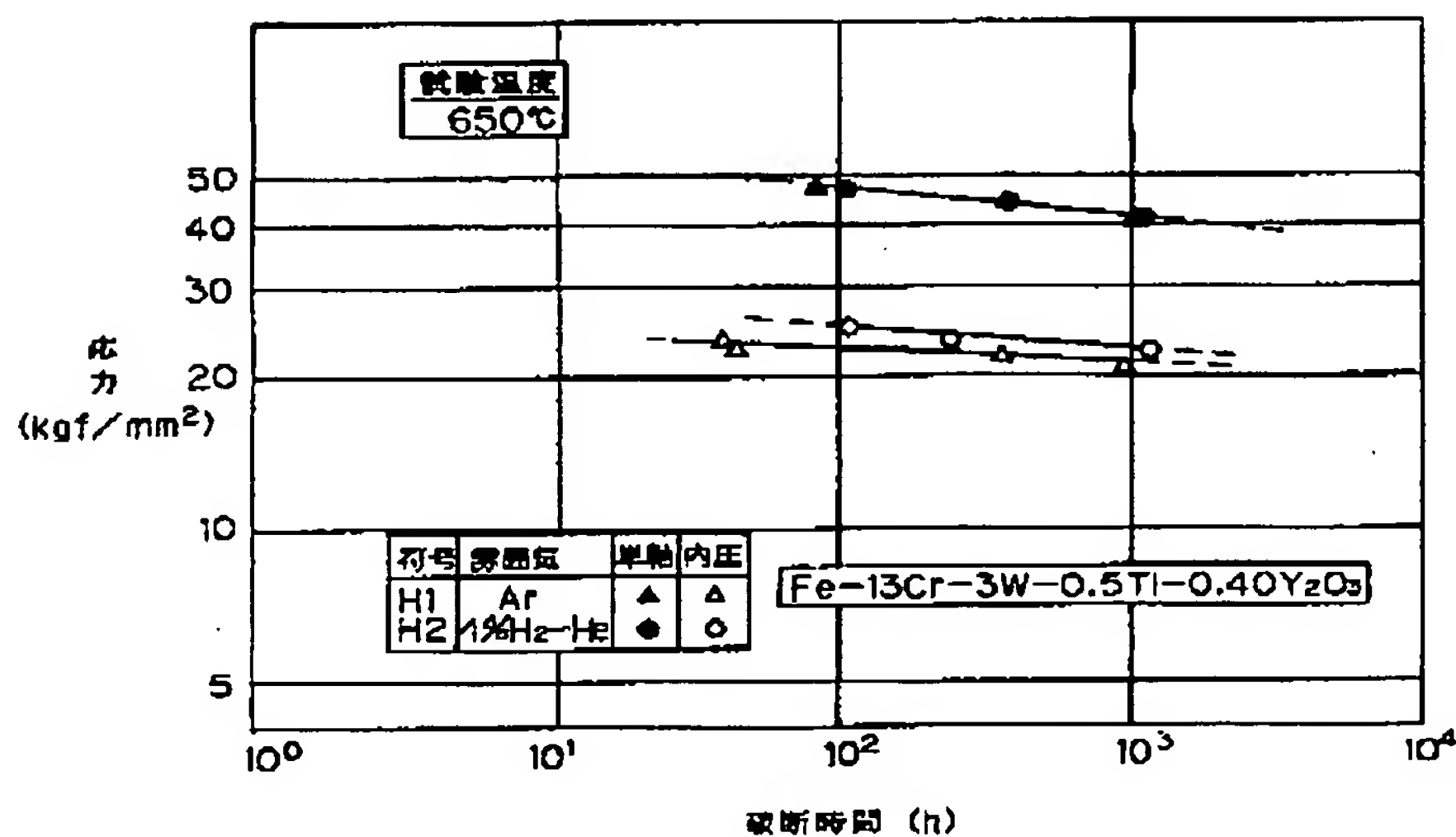
* 【図4】機械的合金化処理の際に粉碎助剤としてH₂Oを添加した場合の、機械的合金化処理後のFe基合金粉末と、粉碎助剤のない場合の機械的合金化処理後の合金粉末の粒度分布を比較したグラフである。

*

【図1】



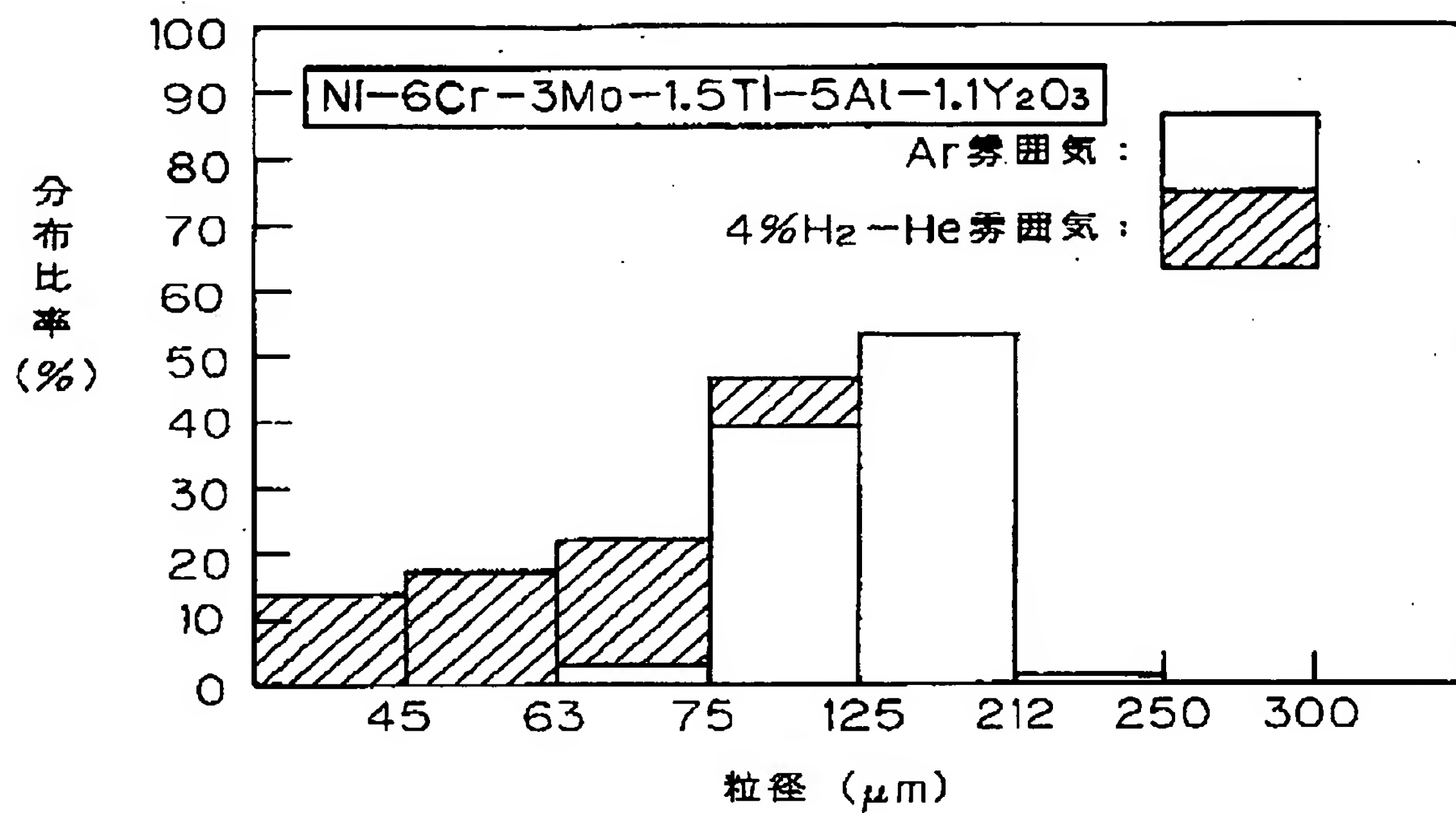
【図2】



(8)

特開平5-195002

【図3】



【図4】

